

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-109360

(P2001-109360A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 H 1/02		G 0 3 H 1/02	2 H 0 2 5
C 0 8 F 290/00		C 0 8 F 290/00	2 K 0 0 8
G 0 3 F 7/004	5 2 1	G 0 3 F 7/004	5 2 1 4 J 0 2 7
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
	5 1 1		5 1 1
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)			

(21)出願番号 特願平11-225446

(22)出願日 平成11年8月9日(1999.8.9)

(31)優先権主張番号 特願平10-227818

(32)優先日 平成10年8月12日(1998.8.12)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平11-216446

(32)優先日 平成11年7月30日(1999.7.30)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助 (外5名)

(71)出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(71)出願人 598109017

市橋 太一

大阪府豊能郡豊能町光風台3丁目3番16号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホログラム記録材料組成物、ホログラム記録媒体およびその製造法

(57)【要約】

【課題】 ホログラムの要求特性である良好な透明性、回折効率、分解能などの性能を従来品と同様に発揮しつつ、製膜操作の煩雑さを解消し得るホログラム記録材料組成物を提供する。

【解決手段】 分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系プレポリマーA、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する(メタ)アクリレート系化合物B、および光重合開始剤Cからなるホログラム記録材料組成物である。アリル系プレポリマーAと(メタ)アクリレート系化合物Bは、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.005以上、好ましくは0.01以上になるように選択される。アリル系プレポリマーAと(メタ)アクリレート系化合物Bの重量比A:Bは、好ましくは5:95~95:5、より好ましくは10:90~90:10である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系プレポリマー(A)、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する(メタ)アクリレート系化合物(B)、および光重合開始剤(C)を含み、かつ、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)が、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.005以上になるように選択されることを特徴とするホログラム記録材料組成物。

【請求項2】 アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)が、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.01以上になるように選択される請求項1記載のホログラム記録材料組成物。

【請求項3】 アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の重量比が、(A):(B)=5:95~95:5である請求項1または2記載の記録材料組成物。

【請求項4】 アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の重量比が、(A):(B)=10:90~90:10である請求項3記載の記録材料組成物。

【請求項5】 更に、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(D)を、アリル系プレポリマー(A)に対し(A):(D)=80:20~100:0の重量割合で含む請求項1~4のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項6】 アリル系プレポリマー(A)が、アリル系モノマーの単独重合体、もしくは、同モノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体である請求項1~5のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項7】 アリル系モノマーが、ジアリルフタレート系モノマーである請求項6項記載の記録材料組成物。

【請求項8】 アリル系プレポリマー(A)が、ジアリルフタレート系モノマーおよび/またはジアリルフタレート系ポリマーの存在下で、金属原子、芳香環を有する基、および加水分解性基を有する金属アルコキシドを、ゾルーゲル法により脱水縮合することにより得られる有機無機複合透明均質体である請求項1~5のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項9】 アリル系プレポリマー(A)が、主鎖にチオエーテル基および/またはハロゲン原子が結合したものである請求項1~5のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項10】 アリル系プレポリマー(A)が、ジアリルフタレート系プレポリマーである請求項1~9のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項11】 ジアリルフタレート系プレポリマーが、ジアリルオルソフタレートプレポリマー、ジアリルイソフタレートプレポリマーおよびジアリルテレフタレートプレポリマーからなる群より選ばれるプレポリマーもしくはその2以上の組合せである請求項10項記載の

記録材料組成物。

【請求項12】 アリル系プレポリマー(A)の分子量が10000~100000である請求項1~11のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項13】 (メタ)アクリレート系化合物(B)の重合性不飽和基数が1~6であり、かつ、分子量が2000以下である請求項1~12のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項14】 (メタ)アクリレート系化合物(B)がジ(メタ)アクリレートである請求項1~13のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項15】 請求項1~14のうちいずれか1項記載のホログラム記録材料組成物からなる記録層が基板上に形成されてなるホログラム記録媒体。

【請求項16】 請求項15記載のホログラム記録媒体を製造するに当たり、分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系プレポリマー(A)、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する(メタ)アクリレート系化合物(B)、および光重合開始剤(C)、場合によっては溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(D)を溶剤に溶解もしくは懸濁させ、得られた溶液もしくは懸濁液を基板上に塗布し、その後、溶剤を揮散させ記録層を形成するホログラム記録媒体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なホログラム記録材料組成物、特にホログラム記録媒体を作製する際に製膜操作が容易なホログラム記録材料組成物に関し、さらにこれから得られたホログラム記録媒体およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ホログラムはレーザーの可干渉性光の干渉パターンを感光材料などに記録したものであり、多機能を持つことから光学素子、立体画像ディスプレイ、干渉計測、画像・情報処理など多岐に亘って利用されている。

【0003】従来の代表的なホログラム記録材料組成物としては、重クロム酸ゼラチン感光材料や、漂白処理した銀塩感光材料が知られている(例えば「ディスプレイホログラフィーハンドブック」、第66~67頁、暁印書館(1985)、「光工学ハンドブック」、第351~353頁、朝倉書店(1986))。

【0004】しかし、重クロム酸ゼラチンは高い回折効率を持ち、また漂白処理した銀塩感光材料は高い感度を持つものの、これらはいずれもホログラム作製時の処理が複雑で、特に湿式現像処理が要求されるという欠点があった。

【0005】かかる欠点を克服する感光材料として、光重合性モノマーを含むホログラム記録材料組成物が提案されている。これは、干渉パターンの光量の多い部分で

光重合性モノマーを光重合することによってその部分の屈折率変調を起こしてホログラムを記録するものである。例えば、光重合性モノマーとしてのシクロヘキシルメタクリレート、N-ビニルカルバゾールおよび光重合開始剤を主成分として含む光重合型記録材料、または、光重合性モノマーとしてのブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートと、重合に関与しない不活性成分としての1-フェニルナフタレンおよび光開始剤を主成分とした光重合型記録材料が挙げられる(アプライド・オプティック(Appl. Opt.), 15巻、534頁(1976))。しかし、これらの材料は液状であるために、ホログラム記録中に2枚の表面材間で組成物の流動が起こり、良好な記録の妨げとなっていた。また、ホログラム記録後においても、光量の少ない部分は未反応モノマーとして残り、改めて全面露光の処理を行うことで記録を安定化させる必要があった。

【0006】ところで、特開平3-36582号公報および特開平3-249685号公報には、重合反応性と得られたポリマーの屈折率とを異にするアリルモノマーとアクリルモノマーを主成分として含むホログラム記録材料組成物が記載されている。この組成物は、2枚の表面材の間に注入した後、加熱処理を行うことにより、組成物の流動性を抑え、上記諸問題を解決するというものである。

【0007】しかしながら、これらのホログラム記録材料組成物は、これを2枚の表面材の間に固定化するのに上述の如く加熱処理を必要とするものであり、そのため製膜操作が煩雑なものとなる難点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ホログラムの要求特性である良好な透明性、回折効率、分解能などの性能を従来品と同様に発揮しつつ、上述した従来品の問題点である製膜操作の煩雑さを解消し得るホログラム記録材料組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく研究を重ねた結果、下記の新規なホログラム記録材料組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

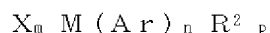
【0010】すなわち、本発明によるホログラム記録材料組成物は、分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系プレポリマー(A)、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する(メタ)アクリレート系化合物(B)、および光重合開始剤(C)を含み、かつ、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)が、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.005以上になるように選択されることを特徴とするものである。

【0011】本発明で用いられるアリル系プレポリマー(A)は、分子内にアリル基を少なくとも1つ有するプ

レポリマーであり、その代表例はジアリルフタレート系プレポリマーである。アリル系プレポリマー(A)は、アリル系モノマーの単独重合体であるほか、同モノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体であってもよい。ジアリルフタレート系モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物が例示される。この共重合体においては、通常、ジアリルフタレート系構成単位が主体をなす。ジアリルフタレート系プレポリマーの原料ジアリルフタレート系モノマーは、ジアリルオルソフタレートモノマー、ジアリルイソフタレートモノマー、ジアリルテレフタレートモノマーよりなる群から選ばれた化合物もしくはその2以上の組合せである。ジアリルフタレート系モノマーの単独重合によってジアリルフタレート系プレポリマーを得るには、例えば特公昭35-16035号公報に記載の公知の重合反応を行えばよい。また、ジアリルフタレート系モノマーを主体として、ジアリルフタレート系モノマーと、同モノマーと共重合可能な他のモノマーとの共重合によってジアリルフタレート系プレポリマーを得るには、例えば工業化学雑誌、第70巻、第3号、第360~364頁(1967年)に記載の公知の重合反応を行えばよい。本発明で用いられるアリル系プレポリマー(A)としては、単独重合体であるジアリルオルソフタレートプレポリマー例えばダイソー社製の「ダイソーダップ」(登録商標)、ジアリルイソフタレートプレポリマー例えばダイソー社製の「イソダップ」(登録商標)、ジアリルテレフタレートプレポリマーが好ましい。ジアリルテレフタレートプレポリマーは、その変性物例えばダイソー社製の「ダプレン」(登録商標)であってもよい。

【0012】さらに、アリル系プレポリマー(A)は、ジアリルフタレート系モノマーおよび/またはジアリルフタレート系ポリマーの存在下で、下記一般式で表されるように、金属原子、芳香環を有する基、および加水分解性基を有する金属アルコキシドを、例えばゾルーゲル法により脱水縮合することにより得られる金属酸化物ポリマーである有機無機複合透明均質体であってもよい(WO99/14274号参照)。

【0013】金属アルコキシドは、一般式



で表される物質である。

【0014】[式中、Xは一般式 R^1-O (R^1 は1価の有機基)で表されるアルコキシ基、Mはケイ素、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウムおよびアルミニウムからなる群から選択される金属原子、Arは芳香環を有する基、 R^2 は1価の有機基、mおよびnは1以上の数、pは0以上の数(但し $m+n+p$ は金属原子Mの価数)である。]

【0015】4価の金属原子(Si、Ti、ZrまたはGe)を有する金属アルコキシドの具体例としては下記

のものが挙げられる。

【0016】 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OPh})$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO})_3\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{M}(\text{C}_3\text{H}_4\text{Ph})$ 、 $(\text{CH}_4\text{NO})_2\text{MPh}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_3\text{MPh})_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8\text{Ph})_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Ph})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NPh})$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})$ 、 (CH_4N) 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{MPh}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O})$ 、 $(\text{CH}_4\text{NO})_2\text{MPh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO})_2\text{MPh}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{OPh})(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Ph})(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{MPh}(\text{C}_3\text{H}_8\text{N})$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{MPh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ 、 $(\text{CH}_4\text{NO})_2\text{MPh}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_3\text{NPh})(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8\text{Ph})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Ph})(\text{CH}_3\text{O})$ 。

【0017】金属アルコキシドとしては $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{MPh}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{MPh}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MPh}_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{MPh}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{MPh}_2$ などのフェニルアルコキシシランが好ましく、そのうちフェニルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0018】アルミニウムアルコキシドの好ましい例としては下記のものが挙げられる。

【0019】 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{AlPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{AlPh}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{AlPh}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{AlPh}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{AlPh}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{AlPh}_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{AlPh}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{AlPh}_2$ 。

【0020】アリル系プレポリマー(A)は、また、主鎖にチオエーテル基および／またはハロゲン原子が結合したものであってもよい。チオエーテル基および／またはハロゲン原子の導入はアリル系モノマーの重合系にチオール化合物および／またはハロゲンを添加する方法や、アリル系プレポリマー(A)にチオール化合物および／またはハロゲンを付加反応させる方法などによって行われる。チオエーテル基の導入に用いられるチオール化合物としては、チオフェノール、2-クロロチオフェノール、4-クロロチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール、4-メルカプトフェノールなどの

チオフェノール類；4, 4'-チオジベンゼンチオールなどのジチオール類；n-ブチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタンなどの脂肪族系チオール類が例示される。また、ハロゲン原子の導入に用いられるハロゲンとしては臭素、塩素が例示される。

【0021】上記アリル系モノマー単体重合体もしくは共重合体、上記有機無機複合透明均質体、およびチオエーテル基(ハロゲン)含有アリル系プレポリマーの例示物は、それぞれ単独で用いても2種類以上の組み合わせで用いてもよい。また、上記アリル系モノマー単体重合体もしくは共重合体に上記有機無機複合透明均質体および／またはチオエーテル基(ハロゲン)含有アリル系プレポリマーを組み合わせで用いてもよい。

【0022】ジアリルフタレート系プレポリマーは、軟化温度が50～110℃、ウイス(Wijs)法測定によるヨウ素価が50～95、メチルエチルケトン50重量%溶液粘度(30℃)が50～300センチポイズおよびGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)法で測定したポリスチレン換算平均分子量が10000～100000、好ましくは30000～60000である後重合可能なプレポリマーであることが特に好ましい。

【0023】本発明で用いられる(メタ)アクリレート系化合物(B)は、(メタ)アクリル基のような重合性不飽和基を分子内に少なくとも1つ有するものであって、(メタ)アクリル酸を1価または多価アルコールとエステル化することにより得られる化合物、もしくはその2量体、3量体などのオリゴマーである。(メタ)アクリレート系化合物(B)はフルオレン(メタ)アクリレートであってもよい。一般に(メタ)アクリレート系化合物(B)の重合体の屈折率はアリル系プレポリマー(A)のそれぞれより小さい。ただし、フルオレン(メタ)アクリレートの重合体は、アリル系プレポリマー(A)の屈折率より大きい値の屈折率を有する。(メタ)アクリレート系化合物(B)は分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ、好ましくは1つ～6つ有する。(メタ)アクリレート系化合物(B)の分子量は好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下である。(メタ)アクリレート系化合物(B)は、作製したホログラムの屈折率変調の大きさ、用途などに応じて選択される。

【0024】以下、(メタ)アクリレート系化合物(B)を例示する。モノ(メタ)アクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルメタクリレー

ト、フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、n-ブトキシエチルメタクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、イソオクチルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレートなどが挙げられる。また、ジ(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレートなどが挙げられる。トリ(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどが挙げられる。テトラ(メタ)アクリレートとしては、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアク

リレートなどが挙げられる。ヘキサ(メタ)アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。

【0025】上記オリゴマーとしては、(メタ)アクリル酸を1価または多価アルコールとエステル化することにより得られる化合物の2量体または3量体が特に好ましい。

【0026】フルオレン(メタ)アクリレートとしては、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシメトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(メタ)アクリロイロキシフェニル)フルオレンなどが挙げられる。

【0027】これら例示化合物はいずれも単独で用いても2以上の組合わせで用いてもよい。

【0028】(メタ)アクリレート系化合物(B)としては、ジ(メタ)アクリレート系が好ましく、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート(n=14)、9,9-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレンが特に好ましい。

【0029】本発明によるホログラム記録材料組成物において、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)は、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.005以上、好ましくは0.01以上になるように選択される。この差が0.005未満であると、ホログラムの形成は実質的に不可能である。この差は最大でも1.0程度である。

【0030】また、本発明によるホログラム記録材料組成物はほぼ固体に近く取り扱い性に優れたものである。特に、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の重量比が(A):(B)=5:95~95:5である組成物は一層固体に近く取り扱い容易なものである。重量比(A):(B)はより好ましくは10:90~90:10であり、最も好ましくは20:80~80:20である。

【0031】本発明組成物における光重合開始剤(C)としては、He-Ne(波長633nm)、Ar(波長515,488nm)、He-Cd(波長442nm)などのレーザー光を吸収してラジカルを発生するものが好適に用いられる。このような光重合開始剤としては、例えば、カルボニル化合物単独、カルボニル化合物と光増感色素の組み合わせなどが好ましく使用される。また、アミン化合物と光増感色素の組み合わせ、ボレート化合物と光増感色素の組み合わせも光重合開始剤として有効である。

【0032】上記カルボニル化合物としては、例えばベンジル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどが例示できる。

【0033】光増感色素としては、ミヒラケトン、アクリジンイエロー、メロシアニン、メチレンブルー、カンファーキノン、エオシン、脱カルボキシル化ローズベンガルなどが好適に使用される。光増感色素は、可視領域の光に吸収を示すものであればよく、上記以外に、例えば、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、フクロシアニン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、アクリジン誘導体、ホルフィリン誘導体、クマリン誘導体、キノロン誘導体、スチルベン誘導体、オキサジン誘導体、チアジン系色素なども使用可能であり、更には「色素ハンドブック」(大河原信他編、講談社、1986年)、「機能性色素の化学」(大河原信他編、シーエムシー、1983年)、「特殊機能材料」(池森忠三郎他編、シーエムシー、1986年)に記載される光増感色素も用いることができる。これらは単独で用いても2以上の組み合わせで用いてもよい。

【0034】上記アミン化合物としては、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-ジメチルアミノ安息香酸などが例示できる。

【0035】上記ボレート化合物としては、トリフェニル-n-ブチルボレートなどが例示できる。

【0036】カルボニル化合物-光増感色素の組み合わせの具体例としては、ベンジルーミヒラケトン、ベンジルーアクリジンイエローなどが挙げられる。また、アミン化合物と組み合わせる光増感色素としては、脱カルボキシル化ローズベンガルが好ましい。ボレート化合物と組み合わせる光増感色素としては、シアニン類、イソシアニン類、プソイドシアニン類などのシアニン系色素が好ましい。

【0037】本発明組成物における光重合開始剤(C)の添加量は、カルボニル化合物を使用する場合は、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の合計100重量部に対して、通常0.1~15重量%、好ましくは0.3~3重量%程度である。また、カルボニル化合物、アミン化合物またはボレート化合物に光増感色素を組み合わせる場合は、上記化合物と光増感色素の合計が、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の合計100重量部に対してそれぞれ通常0.1~15重量%、好ましくは0.3~3重量%程度使用される。

【0038】本発明によるホログラム記録材料組成物は、アリル系プレポリマー(A)、(メタ)アクリレート系化合物(B)、および光重合開始剤(C)に、更に溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(D)を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂(D)の重量割合は、アリル系プレポリマー(A)に対し(A):(D)=80:20~100:0、好ましくは85:15~100:0である。溶媒可

溶性の熱可塑性樹脂(D)としては、屈折率1.300~1.800のものが好ましく用いられ、具体的には、ジフェノール化合物とジカルボン酸化合物の縮合重合物、分子内に炭酸エステル基を有する樹脂、分子内に-SO₂-基を有する樹脂、ポリ塩化ビニリデン、およびエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーの少なくとも1種類を重合してなる単独重合体または共重合体が好ましい。これらの重合体は、それぞれ単独で用いても2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

10 【0039】ジフェノール化合物とジカルボン酸化合物の縮合重合物の例としてはポリアリレートが挙げられ、分子内に炭酸エステル基を有する樹脂の例としてはポリカーボネートが挙げられ、分子内に-SO₂-基を有する樹脂の例としては、ポリサルホン、ポリエーテルサルホンが挙げられ、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーの単独重合体または共重合体の例としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルペンテン、環状オレフィンの重合体、環状オレフィンとエチレンの共重合体などが挙げられる。

【0040】良好な回折効率を得るためには、ポリアリレート、ポリサルホンが好ましく用いられる。

【0041】本発明によるホログラム記録材料組成物は、必要に応じて、粘度調整剤、相溶性調節剤、熱重合禁止剤、連鎖移動剤などの添加剤や、溶剤などを含むことができる。

【0042】粘度調整剤および相溶性調節剤としては、ジアリルフタレート系モノマー、スチレン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジビニルベンゼン、ビフェニルカルボン酸ビニルなどの重合性モノマーや、ジメチルフタレート、ジエチルフタレートに代表されるフタル酸エステル類；ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジメチルセバケート、ジエチルサクシネートに代表される脂肪族二塩基酸エステル類；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートに代表される正リン酸エステル類；グリセリルトリアセテート、2-エチルヘキシルアセテートに代表される酢酸エステル類；トリフェニルホスファイト、ジブチルハイドロジェンホスファイトに代表される亜リン酸エステル類などの不活性化化合物が例示される。また、重量平均分子量が10000以下であるポリエチレングリコールもしくはシリコンオイルを用いることもできる。

【0043】また、無機微粒子、例えばシリカゲルの微粒子(ダイソー社製「ダイソーゲルSPシリーズ」など)や、または有機微粒子、例えば特開平10-72510、特開平10-310684各公報に記載の方法で作製され得るジアリルフタレート系ポリマー、若しくは「新材料シリーズ『超微粒子ポリマーの最先端技術』」

(シーエムシー、室井宗一監修、1991年)に記載のある花王社製「PB、200シリーズ」、鐘紡社製「ベルパールシリーズ」、積水化成製品社製「テクポリマーシリーズ」、積水ファインケミカル社製「マイクロパールシリーズ」、綜研化学社製「MRシリーズ」「MPシリーズ」なども粘度調整剤として使用できる。これら微粒子の粒径はホログラムの膜厚よりも小さければよく、通常は0.1~20 μ mの範囲が好ましい。

【0044】粘度調整剤および相溶性調節剤の添加量は、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の合計100重量部に対して好ましくは0.5~30重量部程度である。

【0045】熱重合禁止剤の例としては、生成したラジカルを消去する働きのある、例えば、ハイドロキノンが、また、連鎖移動剤の例としては、 α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

【0046】溶剤は、粘度調整、相溶性調節の外、製膜性などを向上させるために有効であり、例えば、アセトン、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどがよく用いられる。溶剤の使用量は、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の合計100重量部に対して0.5~100重量部程度である。

【0047】ホログラム記録材料組成物を調製するには、例えばアリル系プレポリマー(A)、(メタ)アクリレート系化合物(B)および光重合開始剤(C)と、必要に応じて上記任意付加成分、例えば溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(D)、添加剤、溶媒等をガラスビーカーなどの耐有機溶剤性容器に入れて、全体を攪拌する。この場合、固体成分の溶解を促進するために、組成物の変性が生じない範囲で、これを例えば40~90℃程度に加熱してもよい。

【0048】本発明によるホログラム記録材料組成物を用いてホログラム記録媒体を作製するには、同記録材料組成物を基板の片面に塗布し、生じた塗膜すなわち記録層と基板とからなる2層構造の記録媒体を得る。また、必要に応じて、基板上の記録層の上にフィルム状、シート状ないしは板状の保護材を被せて3層構造体を得る。組成物の調製工程で溶媒を用いることが好ましい。この場合、アリル系プレポリマー(A)、(メタ)アクリレート系化合物(B)、および光重合開始剤(C)を溶剤に溶解もしくは懸濁させ、得られた溶液もしくは懸濁液を基板上に塗布し、その後、溶剤を揮散させ記録層を形成する。記録層に保護材を被せる場合は、保護材被覆の前に溶媒を風乾や減圧蒸発などによって除去しておくのがよい。基板は光学的に透明な材料、例えばガラス板やポリエチレンテレフタレート(以下PETと略記する)板、ポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板のようなプラスチック板などからなる。基板の厚みは好ましくは0.5~10mmである。保護材も基板と同じ

く光学的に透明な材料からなる。基板は平面である必要はなく屈曲や湾曲あるいは表面に凹凸構造のあるものでもよい。保護材の厚みは好ましくは0.01~10mmである。塗布方法はグラビア塗布、ロールコーティング塗布、バーコート塗布などである。溶媒除去後の記録層の厚みが1~100 μ mとなるように塗布することが好ましい。

【0049】ホログラム記録媒体にホログラムを記録するには、通常の方法が採用できる。すなわち、レーザー光を2つに分光し一方の分光を被写体となる物体に照射し、その物体からの反射してきた物体光と、他方の分光のレーザー光である参照光との干渉でできた干渉縞を捉えることのできる位置に記録媒体を設置する。この状態で、通常、数秒から数分間レーザー光照射を行うと、ホログラムとなる干渉縞が記録媒体上に記録される。用いるレーザー光の光量は、光強度と照射時間との積で表して、好ましくは10~10,000mJ/cm²程度である。光量がこの範囲よりも少ないと記録が困難であり、またこの範囲を超えるとホログラムの回折効率が低下する傾向にあるので、いずれの場合も好ましくない。

【0050】ホログラム形成後においては、現像、定着などの後処理は必須ではないが、形成された像の安定化を図るために全面光照射や加熱処理を行って、残存している未反応モノマーを後重合させてもよい。

【0051】また、本発明による記録材料組成物を用いて得られた記録媒体にホログラムを複写することもできる。例えば、上記3層構造の記録媒体の保護材表面に、記録済のホログラム板を原画として密接状に重ね合わせ、原画ホログラム板にその上方から高圧水銀ランプで光線を照射する。これによって、未記録の記録媒体の記録層に回折せずに入る参照光と原画の回折光(すなわち物体光)との間で光が干渉して上記記録媒体上にホログラフが複写され、原画に忠実なホログラムが得られる。このように複写方式で良好なホログラムが得られれば、レーザーの干渉でホログラムが作製できることの確認となる。

【0052】本発明による記録材料組成物を用いて得られた記録媒体にホログラムを作製した後も、アリル系プレポリマー(A)は記録媒体中にそのまま残存する。そこでこれを機能的に利用することが考えられる。例えば、基板を不飽和ポリエステル樹脂で構成し、同プレポリマー(A)の残存アリル基を基板樹脂の不飽和基と化学的に結合させることによって、本発明による記録材料組成物を基板に強固に固着させることができる。このように、アリル系プレポリマー(A)の残存アリル基の機能を利用することによって、ホログラムの材料特性に多様なバリエーションを与えることができ、様々な用途に対応できる物性を有するホログラムが得られる。

【0053】

【作用】本発明の記録材料組成物は、露光前はアリル系プレポリマー（A）および（メタ）アクリレート系化合物（B）が完全に相溶しているが、レーザー光照射とともに（メタ）アクリレート系化合物（B）が光重合して高分子化し、ついにはホログラム記録層となる。

【0054】すなわち、本発明による記録材料組成物を基板上に塗布してなる2層構造体、あるいはこの記録層の上に保護材を被せてなる3層構造体に干渉パターンを露光すると、まず、光量の多い部分で光重合反応性に富む（メタ）アクリレート系化合物（B）が光重合を開始し、その部分の体積収縮を来す。これによって生じた凹みへ光量の少ない部分から未重合物が流れ込むと共に、アリル系プレポリマー（A）と（メタ）アクリレート系化合物（B）の相分離によって、アリル系プレポリマー（A）は光量の少ない部分へ拡散し、（メタ）アクリレート系化合物（B）は光量の多い部分へと拡散移動し、その光重合がさらに進む。一方、光量の少ない部分では、光量の多い部分より少し遅れて光重合が進行する。これらの結果、光量の多い部分には屈折率の低い、（メタ）アクリレート系化合物（B）の重合物が集積し、逆に光量の少ない部分には屈折率の高いアリル系プレポリマー（A）を含む重合物が集積する。ただし、（メタ）アクリレート系化合物（B）として、フルオレン（メタ）アクリレートを用いる場合は、光量の多い部分には屈折率の高いフルオレン（メタ）アクリレート重合物が集積し、逆に光量の少ない部分には屈折率の低いアリル系プレポリマー（A）を含む重合物が集積する。

【0055】こうして、光量に応じた組成分布、すなわちアリル系プレポリマー（A）が多い部分と（メタ）アクリレート系化合物（B）が多い部分との屈折率の差に基づいた干渉パターンがホログラムとして形成される。

【0056】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を幾つか挙げ、本発明を具体的に説明する。ただし、これら実施例は本発明を限定するものではない。

【0057】実施例1

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）8g、エチレングリコールジメタクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステル1G」）2g、重合開始剤としてベンジル0.3g、光増感色素としてミヒラーケトン0.1gおよびアセトン22gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0058】2) この組成物を $76 \times 26 \times 1.2$ mmのガラス製基板の片面に厚みが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、減圧下で塗布層からアセトンを除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0059】この記録媒体の記録層においては、ポリマーおよびモノマーの相分離や析出は全くなく、また、この記録層はほぼ固体に近いために、手で触っても手に付

着することがなく、もちろん垂れることもなかった。このため、上記記録層は取り扱い性に優れ、基板からのずれがなく、持ち運びも簡単であった。さらに、この記録層は一定の厚みを保持した。

【0060】3) 次に、上記記録層に 76×26 mm、厚さ $10 \mu\text{m}$ のPETフィルム製保護材を被せて3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0061】4) この未記録感光板の保護材表面に、既に70本/mmの線を記録してある別のホログラム板（回折効率：約60%、分解能：約2000本/mm）を原画として密接状に重ね合わせ、原画ホログラム板にその上方約10 cmの距離から100Wの高圧水銀ランプ（365 nm, 410 nm, 430 nm付近にそれぞれピーク波長を有する）で光線を1~3分照射し、上記未記録感光板にホログラムを複写した。330 nmから490 nmまで測定可能な照度計を用いて照度を測定したところ、光源からの照射距離が10 cmでは 3.0 mW/cm^2 以下のエネルギーであった。したがって、10分間記録をし続けてもエネルギーは 1800 mJ/cm^2 程度にしかならなかった。

【0062】こうして得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0063】また、この複写ホログラムは、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0064】こうして、上記複写法によって良好なホログラムが得られたことで、レーザー干渉でホログラムが作製できることが実証された。

【0065】実施例2~8

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマーとエチレングリコールジメタクリレートの比を以下のように変更する点を除いて、実施例1の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0066】

ポリマー/モノマー=9/1 (g/g) (実施例2)

ポリマー/モノマー=7/3 (g/g) (実施例3)

ポリマー/モノマー=6/4 (g/g) (実施例4)

ポリマー/モノマー=5/5 (g/g) (実施例5)

ポリマー/モノマー=4/6 (g/g) (実施例6)

ポリマー/モノマー=3/7 (g/g) (実施例7)

ポリマー/モノマー=2/8 (g/g) (実施例8)

2)~4) 実施例1の2)~4)と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0067】得られた複写品は、いずれも着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0068】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0069】実施例9

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプK」)3.5g、エチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル1G」)1.5g、ベンジル0.15g、ミヒラーケトン0.05gおよびアセトン11gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0070】2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0071】得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0072】また、この複写ホログラムは、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0073】実施例10

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマーをジアリルイソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「イソダップ」)に代える点を除いて、実施例9の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0074】2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0075】得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0076】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0077】実施例11～23

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプK」)をジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」)に代え、エチレングリコールジメタクリレートを以下のものに代える点を除いて、実施例9の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0078】トリエチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル3G」)(実施

例11)

1, 3-ブタンジオールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルBG」)(実施例12)

1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルHD」)(実施例13)

ネオペンチルグリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルNPG」)(実施例14)

テトラエチレングリコールジアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-200」)(実施例15)

ノナエチレングリコールジアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-400」)(実施例16)

1, 6-ヘキサジオールジアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-HD」)(実施例17)

ネオペンチルグリコールジアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」)(実施例18)

トリメチロールプロパントリメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルTMPT」)(実施例19)

トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-TMPT」)(実施例20)

テトラメチロールメタンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-TMMT」)(実施例21)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルADP-6」)(実施例22)

9, 9-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン(大阪ガス社製、BPEFA)(実施例23)

2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことにより、3層構造のホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0079】得られた複写品は、いずれも、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0080】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0081】実施例24

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」)6g、エチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル1G」)4g、ベンジル0.5g、ミヒラーケトン0.17gおよびアセトン22gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0082】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0083】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0084】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0085】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0086】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0087】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0088】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0089】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0090】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0082】2) この組成物を $50 \times 60 \times 1.5$ mmのガラス製基板の片面に厚みが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、減圧下で塗布層からアセトンを除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0083】3) 次に、上記記録層の上に上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0084】4) 次に、被写体にHe-Cdレーザー光を照射し反射鏡から反射して来た参照光と物体から反射して来た物体光とを干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、He-Cdレーザー光で感光板を所定時間露光($9 \text{ mW}/\text{cm}^2$)したところ、この操作のみで露光時間15秒、30秒、45秒、1分、2分、5分および10分間のいづれでもホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0085】現像や定着の操作は不要であった。記録層は2枚のガラス板でサンドイッチされているため露光後も記録層の厚さは均一であり、記録層表面に光が強く当たった部分と弱く当たった部分の間で凹凸は無く、記録は屈折率変調によって行われていた。こうして可視部にほとんど吸収のない透明で明るいホログラム(分解能 $940 \text{ 本}/\text{mm}$)が得られた。また、保護材を剥がしても安定な像が保たれた。

【0086】実施例25

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」)5g、エチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル1G」)5g、ベンジル0.5g、ミヒラーケトン0.17gおよびアセトン22gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0087】2) この組成物を $50 \times 60 \times 1.5$ mmのガラス製基板の片面に厚みが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、減圧下で塗布層からアセトンを除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0088】3) 次に、上記記録層の上に 50×60 mm、厚さ $10 \mu\text{m}$ のPETフィルム製保護材を被せ、3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0089】4) 次に、被写体にHe-Cdレーザー光を照射し反射鏡から反射して来た参照光と物体から反射して来た物体光とを干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、H

e-Cdレーザー光で感光板を所定時間露光($9 \text{ mW}/\text{cm}^2$)したところ、この操作のみで露光時間15秒、30秒、45秒、1分、2分、5分および10分間のいづれでもホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0090】現像や定着の操作は不要であった。記録層はガラス製基板とPETフィルム製保護材とでサンドイッチされているため露光後も記録層の厚さは均一であり、記録層表面に光が強く当たった部分と弱く当たった部分の間で凹凸は無く、記録は屈折率変調によって行われていた。こうして可視部にほとんど吸収のない透明で明るいホログラム(分解能 $940 \text{ 本}/\text{mm}$)が得られた。また、保護材を剥がしても安定な像が保たれた。

【0091】実施例26

1) 実施例1の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0092】2) この組成物を $50 \times 60 \times 1.5$ mmのガラス製基板の片面に厚みが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、減圧下で塗布層からアセトンを除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0093】3) 次に、上記記録層の上に上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0094】4) 次に、被写体にHe-Cdレーザー光を照射し反射鏡から反射して来た参照光と物体から反射して来た物体光とを干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、He-Cdレーザー光で感光板を所定時間露光($10 \text{ mW}/\text{cm}^2$)したところ、この操作のみで数分でホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0095】現像や定着の操作は不要であった。記録層は2枚のガラス板でサンドイッチされているため露光後も記録層の厚さは均一であり、記録層表面に光が強く当たった部分と弱く当たった部分の間で凹凸は無く、記録は屈折率変調によって行われていた。こうして可視部にほとんど吸収のない透明で明るいホログラム(回折効率60%、分解能 $2000 \text{ 本}/\text{mm}$ 以上)が得られた。また、保護材を剥がしても安定な像が保たれた。

【0096】実施例1～23で得られた記録材料組成物およびこれを用いて行った複写の可否を表1および表2にまとめて示す。

【0097】

【表1】

実施例	ポリマー(g)	モノマー(g)	ベンジル(g)	ミヒラーケトン(g)	アセトン(g)	複写
1	8	2	0.3	0.1	22	可
2	9	1	0.3	0.1	22	可
3	7	3	0.3	0.1	22	可
4	6	4	0.3	0.1	22	可
5	5	5	0.3	0.1	22	可
6	4	6	0.3	0.1	22	可
7	3	7	0.3	0.1	22	可
8	2	8	0.3	0.1	22	可

ポリマー：ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソーダップ、タイプA）

モノマー：エチレングリコールジメタクリレート

【0098】

* * 【表2】

実施例	ポリマー	モノマー	複写
9	ポリマー1	エチレングリコールジメタクリレート	可
10	ポリマー2	エチレングリコールジメタクリレート	可
11	ポリマー3	トリエチレングリコールジメタクリレート	可
12	ポリマー3	1,3-ブタンジオールジメタクリレート	可
13	ポリマー3	1,6-ヘキサジオールジメタクリレート	可
14	ポリマー3	ネオペンチルグリコールジメタクリレート	可
15	ポリマー3	テトラエチレングリコールジアクリレート	可
16	ポリマー3	ノナエチレングリコールジアクリレート	可
17	ポリマー3	1,6-ヘキサジオールジアクリレート	可
18	ポリマー3	ネオペンチルグリコールジアクリレート	可
19	ポリマー3	トリメチロールプロパントリメタクリレート	可
20	ポリマー3	トリメチロールプロパントリアクリレート	可
21	ポリマー3	テトラメチロールメタンテトラアクリレート	可
22	ポリマー3	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	可
23	ポリマー3	9,9-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン	可

ポリマー1：ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソーダップ、タイプK）

ポリマー2：ジアリルイソフタレートプレポリマー（イソダップ）

ポリマー3：ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソーダップ、タイプA）

【0099】実施例27～36

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）2g、表3に示す（メタ）アクリレートモノマー3g、ベンジル0.25g、ミヒラーケトン0.085gおよびアセトン3.5gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0100】2) この組成物を60×60×1.3mmのガラス製基板の片面に適量を塗布し、減圧下で塗布層からアセトンを除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0101】3) 次に、上記記録層の上に1mm×60mmの短冊状に切断した厚み20μmのPETフィルム※50

※ムを敷き、この上に上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0102】4) 次に、He-Cdレーザーを用い物体光と参照光と干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、He-Cdレーザー光で感光板を所定時間露光（2.5mW/cm²）したところ、ホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0103】実施例27～36で得られた記録材料組成物およびこれを用いて行った回折効率の測定の結果を表3にまとめて示す。

【0104】

* * 【表3】

実施例	ポリマー	モノマー	露光量 (mJ/cm^2)	回折効率 (%)
27	ポリマー3	エチレングリコールジメタクリレート	400	50
28	ポリマー3	テトラエチレングリコールジメタクリレート	250	92
29	ポリマー3	ノナエチレングリコールジメタクリレート	300	89
30	ポリマー3	ネオペンチルグリコールジアクリレート	300	90
31	ポリマー3	ノナエチレングリコールジアクリレート	175	83
32	ポリマー3	トリメチロールプロパントリアクリレート	400	56
33	ポリマー3	トリメチロールプロパントリアクリレート	100	91
34	ポリマー3	テトラメチロールメタントリアクリレート	300	82
35	ポリマー3	テトラメチロールメタントリアクリレート	40	81
36	ポリマー3	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	250	74

ポリマー3：ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソーダップ、タイプA）

【0105】実施例37

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）2g、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）3g、重合開始剤として3,3',4,4'-テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BTTB-25」）1.75g、光増感色素として3,3'-カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0106】2) この組成物を60×60×1.3mmのガラス製基板の片面に適量を塗布し、減圧下で塗布層からアセトン除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0107】3) 次に、上記記録層の上に1mm×60mmの短冊状に切断した厚み20μmのPETフィルムを敷き、この上に上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0108】4) 次に、Arレーザー（波長488nm）を用い物体光と参照光と干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、Arレーザー光で感光板を所定時間露光（20mW/cm²）したところ、ホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0109】得られたホログラムは露光量100mJ/cm²で回折効率89%のものであった。

【0110】実施例38

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソー※50

※一社製、「ダイソーダップ、タイプA」）2.3g、9,9-ビス（4-（2-アクリロイルオキシエトキシ）フェニル）フルオレン（大阪ガス社製、「BPFA」）1.8g、ビフェニルカルボン酸ビニル（新日鐵化学社製）0.9g、3,3',4,4'-テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BTTB-25」）1.75g、3,3'-カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびテトラヒドロフラン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

30 【0111】2) この組成物を60×60×1.3mmのガラス製基板の片面に適量を塗布し、減圧下で塗布層からテトラヒドロフランを除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0112】3) 次に、上記記録層の上に1mm×60mmの短冊状に切断した厚み20μmのPETフィルムを敷き、上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0113】4) 次に、Arレーザー（波長488nm）を用い物体光と参照光と干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、Arレーザー光で感光板を所定時間露光（2mW/cm²）したところ、ホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0114】得られたホログラムは露光量40mJ/cm²で回折効率47%であった。

【0115】実施例39

1) トリアリルイソシアヌレートプレポリマー（日本化成社製、「タイクプレポリマー」）2.3g、ネオペ

ンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）2.7g、3, 3', 4, 4'-テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BTB-25」）1.75g、3, 3'-カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.02gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0116】2）～4） 実施例38の2）～4）と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しホログラムを得た。

【0117】得られたホログラムは、露光量50mJ/cm²、100mJ/cm² および200mJ/cm² でいずれも記録可能であり、回折効率30%程度のものではあった。

【0118】実施例40

1） ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）5.5gをアセトン27.5mlに溶かした。別途調製しておいたフェニルトリメトキシシラン4.5gに0.1N HCl水溶液0.41gを溶かし、得られた溶液に上記アセトン溶液を混合し、20℃で1時間攪拌した。この溶液をオープンにおいて、20℃から80℃まで1時間あたり10℃の昇温速度で昇温させ、80℃で約3日間放置し、溶媒、副生するメタノール、水を除去し、生成物として透明なジアリルフタレート樹脂-無機複合透明均質体）を得た。

【0119】2） この生成物2.5g、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）2.5g、3, 3', 4, 4'-テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BTB-25」）1.75g、3, 3'-カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0120】3）～5） 実施例38の2）～4）と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しホログラムを得た。

【0121】得られたホログラムは、露光量50mJ/cm²、100mJ/cm² および150mJ/cm² でいずれも記録可能であり、回折効率30%程度のものではあった。

【0122】実施例41

1） ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）3g、チオフェノール（住友精化社製、「TP」）1g、触媒としてアゾビスイソブチロニトリル0.02gをアセトン30mlに溶かした。この溶液を70℃で2時間還流したものを、ハイドロキノン0.1gを溶かしたメタノール2

00gに入れ、ジアリルオルソフタレートプレポリマーにチオールが付加した生成物を得た。

【0123】2） この生成物2.5g、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）2.5g、3, 3', 4, 4'-テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BTB-25」）1.75g、3, 3'-カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0124】3）～5） 実施例38の2）～4）と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しホログラムを得た。

【0125】得られたホログラムは、露光量50mJ/cm²、100mJ/cm² および150mJ/cm² でいずれも記録可能であり、回折効率30%程度のものではあった。

【0126】実施例42

1） ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）10g、四塩化炭素300mlに溶かした。この溶液を5℃以下で攪拌しながら臭素30mlを一滴づつ約1時間かけて滴下した。この溶液をハイドロキノン0.1gを溶かしたメタノール1000gに入れ、析出してくるジアリルオルソフタレートプレポリマーに臭素が付加した生成物を得た。

【0127】2） この生成物2.5g、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）2.5g、3, 3', 4, 4'-テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BTB-25」）1.75g、3, 3'-カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0128】3）～5） 実施例38の2）～4）と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しホログラムを得た。

【0129】得られたホログラムは、露光量50mJ/cm²、100mJ/cm² および150mJ/cm² でいずれも記録可能であり、回折効率30%程度のものではあった。

【0130】実施例27から実施例42において現像や定着の操作は不要であった。記録層は2枚のガラス板でサンドイッチされているため露光後も記録層の厚さは均一であり、記録層表面に光が強く当たった部分と弱く当たった部分の間で凹凸は無く、記録は屈折率変調によって行われていた。こうして可視部にほとんど吸収のない透明で明るいホログラムが得られた。また、保護材を剥

がしても安定な像が保たれた。

【0131】実施例43

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」)8.5g、エチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル1G」)10g、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂としてポリアリレート(ユニチカ社製、「U-100」)1.5g、重合開始剤としてベンジル0.6g、光増感色素としてミヒラケトン0.2gおよび塩化メチレン20gを常温で混合して、これら成分からな

る記録材料組成物を調製した。

【0132】2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことによりホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0133】実施例44

溶媒可溶性の熱可塑性樹脂としてポリサルホン(アモコポリマー社製、「ユーデルP-1700」)1.5gを用いた点を除いて、実施例43と同様操作を行うことにより、記録材料組成物、ついでホログラム記録用感光板を作製し、これにホログラムを複写した。

【0135】得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約35%の明るいものであった。

【0136】

【発明の効果】本発明によるホログラム記録材料組成物は、ほぼ固体に近いために、従来品のような流動性組成物の固化のための加熱処理を必要としないので、ホログラム記録媒体の作製における製膜操作を簡便化することができ、作業性がよい。

【0137】また、本発明のホログラム記録材料組成物から得られた記録層は、上記のようにほぼ固体に近いために、手で触っても手に付着することがなく手を汚染しないなど、取扱性に優れたものである。加えて、該記録層を具備した記録媒体は、これを傾けても記録層が垂れることがなく基板からのずれもないため、持ち運びが簡単なものである。

【0138】しかも、ホログラム記録後の記録媒体は、透明性が高く、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の重合体とが共に十分な高分子量体として存在しているため安定性に優れ、両者が再拡散して記録が不鮮明になる欠点がない。したがって、記録像の安定化のための現像や定着の操作は必須ではなく、リアルタイムにホログラムを作製できる。

【0139】このように、本発明によれば、ホログラムの要求特性である良好な透明性、回折効率、分解能などの性能を従来品と同様に発揮しつつ、従来品の問題点である製膜操作の煩雑さを解消し得るホログラム記録材料組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(71)出願人 598109028
谷川 英夫
大阪府池田市伏尾台3丁目8番28号
(74)上記3名の代理人 100060874
弁理士 岸本 瑛之助 (外4名)
(72)発明者 市橋 太一
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
(72)発明者 谷川 英夫
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
(72)発明者 鎌田 豊
兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社社内
(72)発明者 中村 正吉
兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社社内

(72)発明者 松尾 孝
兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社社内
Fターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AA11 AA15 AB14
AB20 AC08 AD01 BC13 BC19
BC42 BC49 BC51 BC81 BC82
BC92 CA00 CB51
2K008 AA04 AA06 DD13 EE01 FF07
GG01 HH01
4J027 AA07 AC03 AC06 AJ01 AJ04
AJ06 AJ08 BA02 BA05 BA07
BA08 BA09 BA10 BA11 BA12
BA13 BA18 BA19 BA20 BA21
BA22 BA23 BA24 BA26 BA27
BA28 CA09 CA18 CA24 CA27
CA32 CB10 CC07 CD08

PAT-NO: JP02001109360A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001109360 A
TITLE: HOLOGRAM RECORDING MATERIAL
COMPOSITION, HOLOGRAM
RECORDING MEDIUM AND METHOD
FOR MANUFACTURING THE SAME
PUBN-DATE: April 20, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ICHIHASHI, TAICHI	N/A
TANIGAWA, HIDEO	N/A
KAMATA, YUTAKA	N/A
NAKAMURA, MASAYOSHI	N/A
MATSUO, TAKASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A
DAISO CO LTD	N/A
ICHIHASHI TAICHI	N/A
TANIGAWA HIDEO	N/A

APPL-NO: JP11225446
APPL-DATE: August 9, 1999

PRIORITY-DATA: 10227818 (August 12, 1998) ,
11216446 (July 30, 1999)

INT-CL (IPC): G03H001/02 , C08F290/00 ,
G03F007/004 , G03F007/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hologram recording material composition which can eliminate the laboriousness of film making operation while exhibiting the good performance, such as good transparency, diffraction efficiency and resolution, which are the characteristics required for a hologram in the same manner as for the conventional compositions.

SOLUTION: This hologram recording material composition consists of an allyl prepolymer A having at least one allyl group in the molecule, a (meth) acrylate component B having at least one polymerizable unsaturated group within the molecule and a photopolymerization initiator C. The allyl prepolymer A and the (meth)acrylate component B are so selected that the difference between the refractive index of the former polymer and the refractive index of the latter attains ≥ 0.005 , more preferably ≥ 0.01 . The weight ratio A: B of the allyl prepolymer A and the (meth)acrylate component B is preferably 5:95 to 95:5, more preferably 10:90 to 90:10.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO